

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-028992

(43)Date of publication of application : 05.02.1993

(51)Int.Cl.

H01M 4/52

H01M 4/32

(21)Application number : 03-177997

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 18.07.1991

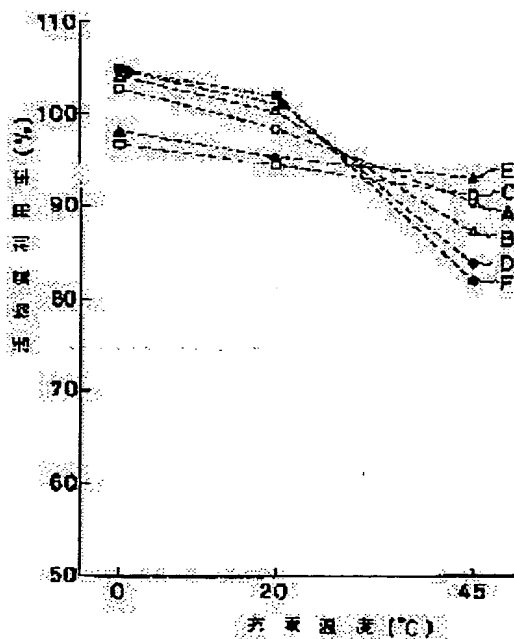
(72)Inventor : AKUTSU TOKUKATSU  
HIRAMATSU HIROMASA  
IKOMA MUNEHISA  
KAIYA HIDEO  
TSUDA SHINGO

## (54) NICKEL POSITIVE POLE FOR ALKALI STORAGE BATTERY AND NICKEL-HYDROGEN STORAGE BATTERY USING NICKEL POSITIVE POLE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a nickel positive pole containing active having high use efficiency in a wide temperature range and provide a nickel positive pole- hydrogen storage battery which uses the nickel positive pole and has high discharging capacity.

CONSTITUTION: Regarding a nickel positive pole consisting of mainly a nickel oxide and three-dimensional porous body or a flat plate, on which the nickel oxide is carried and which provides conductivity, for an alkali storage battery, at least one of compounds of yttrium, indium, antimony, barium, calcium, and beryllium is added. Also, a nickel-hydrogen storage battery is composed using the nickel positive pole for a nickel battery. Regarding the nickel positive pole for an alkali storage battery and the nickel-hydrogen storage battery having this structure, the use efficiency of the active mass is improved in a wide temperature range without lowering the use efficiency of the active mass at the normal temperature.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.05.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3042043

BEST AVAILABLE COPY

[Date of registration]

10.03.2000

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-28992

(43)公開日 平成5年(1993)2月5日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/52		8520-4K		
4/32		8520-4K		

審査請求 未請求 請求項の数31(全 10 頁)

(21)出願番号 特願平3-177997

(22)出願日 平成3年(1991)7月18日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 阿久津 徳勝

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 平松 宏正

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 生駒 宗久

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 小鍛治 明 (外2名)

最終頁に続く

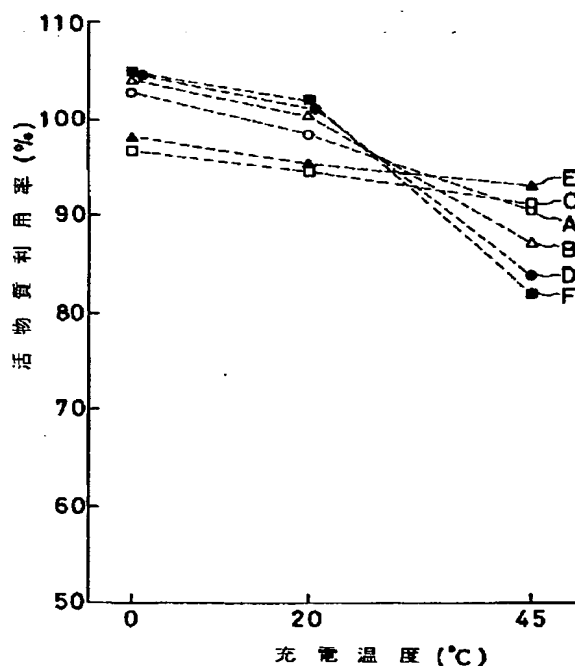
(54)【発明の名称】 アルカリ蓄電池用ニッケル正極とこれを用いたニッケル・水素蓄電池

## (57)【要約】

【目的】 幅広い温度雰囲気下で活物質としての利用率が高いニッケル正極、およびこのニッケル正極を用いた放電容量にすぐれたニッケル正極・水素蓄電池を提供する。

【構成】 主成分たるニッケル酸化物を、これに導電性を付与する三次粉元多孔体あるいは平板で支持してなるアルカリ蓄電池用ニッケル正極において、イットリウム、インジウム、アンチモン、バリウム、カルシウムおよびベリリウムの化合物のうち少なくとも一種を添加した。また、上記のニッケル正極を用いて、ニッケル・水素蓄電池を構成した。

【効果】 上記の構成のアルカリ蓄電池用ニッケル正極およびニッケル・水素蓄電池は、常温における活物質利用率を低下させることなく、広い温度高温雰囲気下に於ける活物質利用率が向上する。



BEST AVAILABLE COPY

鉛、銀、インジウム、イットリウム、マグネシウム、鉄、コバルトおよびマンガンのうち少なくとも一種を結晶内部に固溶体として1〜7%含有した水酸化ニッケルである請求項12のニッケル・水素蓄電池。

【請求項26】活物質に凝水性を有する粉末を添加した請求項12のアルカリ蓄電池用ニッケル正極。

【請求項27】アルカリ電解液が、水酸化カリウムと水酸化ナトリウムの少なくとも一種と水酸化リチウムからなる請求項12のニッケル・水素蓄電池。

【請求項28】水酸化リチウムが、電解液中に10g/100g以上含有されている請求項12のニッケル・水素蓄電池。

【請求項29】アルカリ電解液中に亜鉛酸イオンが存在する請求項12のニッケル・水素蓄電池。

【請求項30】セパレータが、スルホン処理を施した不織布である請求項12のニッケル・水素蓄電池。

【請求項31】安全弁の弁作動圧が5〜30kg/cm<sup>2</sup>に設定されている請求項12のニッケル・水素蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、アルカリ蓄電池用ニッケル正極とこれを用いたニッケル・水素蓄電池に関し、更に詳細には、ニッケル酸化物を主成分とする活物質を導電性芯材で支持してなるアルカリ蓄電池用ニッケル正極およびこれを用いたニッケル・水素蓄電池に関する。

【0002】

【従来の技術】二次電池としては、現在、鉛蓄電池やアルカリ蓄電池であるニッケル・カドミウム蓄電池（以下、ニカド電池と称す）が幅広く使用されている。鉛蓄電池は、安価ではあるが、一般に単位重量当たりのエネルギー密度（Wh/kg）が低く、サイクル寿命等に課題があり、小型軽量のポータブル機器の電源としては好適とは言えない。一方、ニカド電池は、鉛蓄電池に比べ単位重量および体積当たりのエネルギー密度が高く、サイクル寿命等の信頼性に優れているため、個々のポータブル機器用の電源として幅広く使用されている。

【0003】しかしながら、近年のポータブル機器の高付価値化に伴い電池への負荷が増大しているため、更に高エネルギー密度の二次電池がポータブル機器用の電源として切望されている。

【0004】そこで、ニカド電池の分野においては、従来の焼結式ニッケル正極を用いたニカド電池の高容量化が進み、また、これより30〜60%高容量である発泡メタル式ニッケル正極を用いたニカド電池も開発されている。更にまた、ニカド電池よりも高容量である負極に水素吸蔵合金を用いたニッケル・水素蓄電池が開発されている。このニッケル・水素蓄電池は、焼結式ニッケル正極を用いたニカド電池の2倍以上の容量を有している。

【0005】これらの高容量アルカリ蓄電池は、正極のエネルギー密度を向上させるために、正極として、焼結式ニッケル多孔体や、90%以上の多孔度を有する三次元の発泡状ニッケル多孔体や、ニッケル繊維多孔体に水酸化ニッケル粉末を高密度に充填したものをを用いている。その結果、従来の焼結式ニッケル正極のエネルギー密度が400〜450mAh/cm<sup>2</sup>であるのに対し、最近の焼結式ニッケル正極のそれは450〜500mAh/cm<sup>2</sup>まで向上し、そして発泡状ニッケル正極のそれは550〜650まで向上した。

【0006】ところが、焼結式ニッケル多孔体、発泡状ニッケル多孔体、ニッケル繊維多孔体中に水酸化ニッケルを高密度に充填した正極は、常温付近でのエネルギー密度は高いが、高温雰囲気下でエネルギー密度が低下するという問題がある。したがって、幅広い温度範囲で高エネルギー密度の特徴を活かすことが困難である。

【0007】この原因は、高温雰囲気下での充電において、水酸化ニッケルへの充電反応と同時に酸素発生反応が起こり易くなるためである。すなわち、正極での酸素発生過電圧が減少し、水酸化ニッケルがオキシ水酸化ニッケルに十分充電されず、水酸化ニッケルの利用率が低下するためである。

【0008】この問題を解決するため、特開昭61-104565号においては、正極中に酸化カドミウム粉末や水酸化カドミウム粉末を添加する方法、および水酸化ニッケル粉末内部にカドミウム酸化物を含有させる方法が提案されている。これらの提案によれば、高温雰囲気下における水酸化ニッケルの利用率を向上させ、高温雰囲気下におけるエネルギー密度の低下をある程度抑制することができる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記提案におけるカドミウム酸化物の添加量の程度では、高温雰囲気下における水酸化ニッケルの利用率は、80%程度であり、それを更に向上させるためには、水酸化ニッケル内部やニッケル正極中へのカドミウム酸化物の添加量を増大させる必要がある。このようにカドミウム酸化物の添加量を増大させることにより、高温雰囲気下における水酸化ニッケルの利用率を90%程度まで向上させることができるが、逆に常温付近の水酸化ニッケルの利用率が80%程度にまで低下するという問題がある。

【0010】また、近年、環境問題の観点から、重金属であるカドミウムを含有しないニッケル・水素蓄電池が注目されている。しかし、水酸化ニッケルや正極中からカドミウムやカドミウム粉末を除去すると、当然のことながら、高温雰囲気下の水酸化ニッケルの利用率が50〜60%程度まで低下してしまうという問題がある。

【0011】本発明は、簡単な構成により、幅広い温度雰囲気下で水酸化ニッケルの利用率に優れたアルカリ蓄電池用ニッケル正極、およびカドミウム等の重金属を

ニッケル粉末を用意した。コバルト粉末としてはカルボニルコバルトを用い、酸化物コバルト粉末としては水酸化コバルトを用いた。

【0028】これらの粉末と、酸化カドミウム粉末と、添加剤粉末としての $Y_2O_3$ 、 $In_2O_3$ 、 $Sb_2O_3$ 、 $Ca(OH)_2$ とを、表1に示したA～Jの組成と混合比（重量比）となるように混合した。こうしてできた混合物に水を加えて混合し、ペースト状にした後、支持体である多孔度95%、面密度300g/m<sup>2</sup>の発泡状ニッケル \* 各正極板の組成と混合比

\* ケル多孔体へ充填し、乾燥、加圧後、極板表面からの粉末の脱落を防止するため、フッ素樹脂粉末が分散した水溶液に浸漬した。この後、再度乾燥後、所定の寸法に切断して（表1）に示した試料A～Jのニッケル正極を作成した。試料A～Fは、本発明の実施例であり、試料G～Jは比較例である。

【0029】

【表1】

No.	Ni(OH) <sub>2</sub>	Co	Co(OH) <sub>2</sub>	CdO	添加物
A	100	7	5	3	3 (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
B	100	7	5	3	3 (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
C	100	7	5	3	3 (Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
D	100	7	5	3	3 (Ba(OH) <sub>2</sub> )
E	100	7	5	3	3 (Ca(OH) <sub>2</sub> )
F	100	7	5	3	3 (Ba(OH) <sub>2</sub> )
G	100	7	5	0	0
H	100	7	5	3	0
I	100	7	5	5	0
J	100	7	5	7	0

【0030】次に、これらの正極を作用極とし、対極としてニッケルネットを用い半電池を構成して、活物質ある水酸化ニッケルの利用率の試験を行った。参照電極に

は、酸化水銀電極を用いた。

【0031】活物質利用率は、0℃、20℃および45℃の各雰囲気下で、0.1CmA相当の電流密度で正極

11  
各正極板の組成と混合比

12

No.	Ni(OH) <sub>2</sub>	Co	Co(OH) <sub>2</sub>	添加物
K	100	7	5	3 (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
L	100	7	5	3 (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
M	100	7	5	3 (Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
N	100	7	5	3 (Ba(OH) <sub>2</sub> )
O	100	7	5	3 (Ca(OH) <sub>2</sub> )
P	100	7	5	3 (Ba(OH) <sub>2</sub> )
Q	100	7	5	0

【0038】負極は以下のようにして作成した。なお、負極の合金組成は、MmNi3.5、Co0.7、Mn0.4、Al0.3 (Mmはミッシュメタルで希土類元素の混合物)とした。

【0039】まず、希土類元素の混合物であるミッシュメタルMnと、Ni、Co、Mn、Alの各材料をアーク炉に入れて、10<sup>-4</sup>~10<sup>-5</sup> torrまで真空状態にした後、アルゴンガス雰囲気下の減圧状態でアーク放電し、加熱溶解させた。試料の均質化を図るために真空中1050℃で6時間燃焼処理を行った。得られた合金塊を粗粉砕後、湿式ボールミルを用いて平均粒子径20μmの粉末を得た。この粉末を80℃の7.2mol水酸化カリウム水溶液中で1時間攪拌しながら処理を施した後、合金粉末から水酸化カリウムを除去するために水洗を行い、乾燥することにより負極に用いる水素吸蔵合金粉末を得た。この水素吸蔵合金に水とカルボキシメチルセルロース(CMC)を加えてペースト状にし、多孔度95%の発泡状ニッケル多孔体へ充填し、乾燥、加圧後、所定の寸法に切断し、水素吸蔵合金負極を作成した。

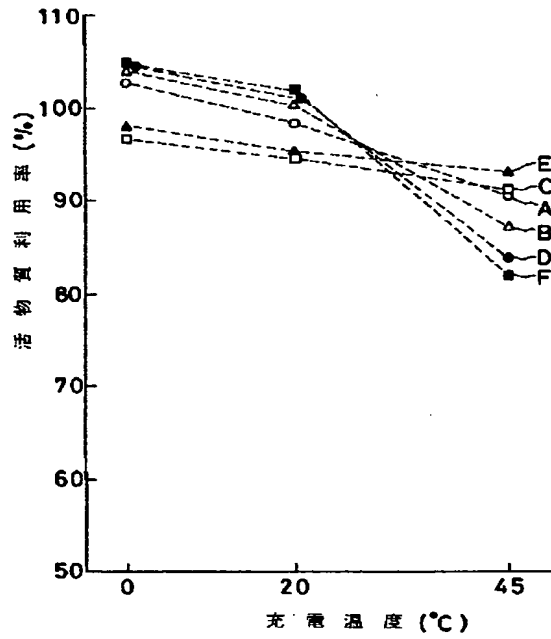
【0040】セパレータは、低自己放電化を目的とし、ポリプロピレンとポリエチレンとからなる不織布をスルホン化したスルホン化セパレータを用いた以上のように

して作成した負極1と正極2を、図3に示したように、セパレータ3を介して渦巻き状に旋回し、負極端子を兼ねるケース4に挿入した。そして、比重が1.30である水酸化カリウム水溶液中に、LiOH・H<sub>2</sub>Oを40g/l溶解したアルカリ電解液を2.4cm<sup>3</sup>注液し、最後に、10~20気圧で作動する安全弁6を備えた封口板7によりケース4を封口し、正極で電池容量を規制した理論容量1400mAhの表2に示した組成を有する正極を用いた6種類の4/5サイズの密閉形ニッケル・水素蓄電池を構成した。図3中、符号8は絶縁ガスケット、符号9は正極2と封口板7とを電気的に接続する正極集電体を示す。

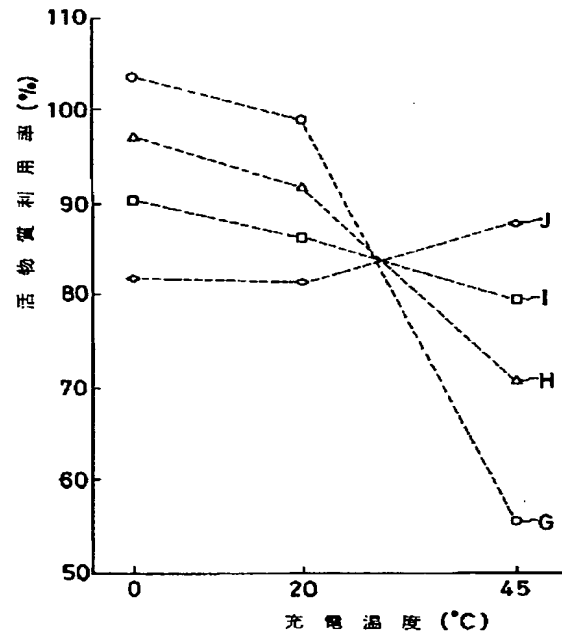
【0041】これらの電池を用いて、以下の条件により正極活物質である水酸化ニッケルの活物質利用率の試験を行った。それぞれの試験条件を以下に示す。

【0042】0℃、20℃および45℃の各環境下において、0.1CmAの充電電流で正極容量、すなわち水酸化ニッケル活物質から計算される理論容量の150%充電し、3時間休止を行い、20℃雰囲気下で0.2CmA相当の低電流密度で酸化水銀電極に対して0.1Vまで連続放電を行い、次式を用いて活物質利用率を計算した。

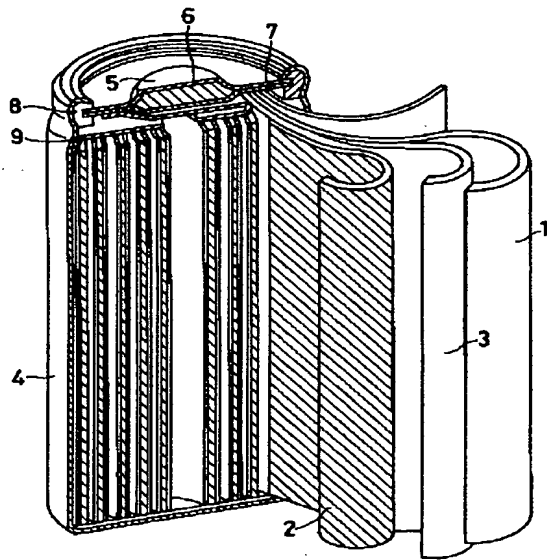
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

